

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 010 704 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

21.06.2000 Patentblatt 2000/25

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C07F 7/18

(21) Anmeldenummer: 99120767.1

(22) Anmeldetag: 20.10.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 14.12.1998 DE 19857532

(71) Anmelder:

Degussa-Hüls Aktiengesellschaft  
60287 Frankfurt am Main (DE)(72) Erfinder: Pinske, Klaus, Dr.  
45721 Haltern (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Carbamatoorganosilanen und Isocyanatoorganosilanen

(57) Verfahren zur Herstellung von Carbamatoorganosilanen (V) durch

c) katalytischer Spaltung von V in flüssiger Phase.

a) einstufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I), Harnstoff (II) und Alkoholen (IV) in einer Rührkesselkaskade bei 150-250 °C und 7-40 bar  
oder

b) zweistufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I) und Harnstoff (II) in Alkoholen (IV) als Lösemittel in einem Destillationsreaktor bei 100-130 °C und 0,7-1,5 bar (abs.) zu Harnstofforganosilanen (III) als Zwischenprodukt und anschließender Umsetzung von III mit Alkoholen (IV) in einem Druckdestillationsreaktor bei 150-250 °C und 7-40 bar

sowie

Verfahren zur Herstellung von Harnstofforganosilanen (III) durch Umsetzung von Aminoorganosilanen (I) und Harnstoff (II) in Alkoholen (IV) als Lösemitteln in einem Destillationsreaktor bei 100-130 °C und 0,7-4 bar  
oder

kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen (VI) durch

a) einstufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I), Harnstoff (II) und Alkoholen (IV) in einer Rührkesselkaskade bei 150-250 °C und 7-40 bar  
oder

b) zweistufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I) und Harnstoff (II) in Alkoholen (IV) als Lösemittel in einem Destillationsreaktor bei 100-130 °C und 0,7-1,5 bar (abs.) zu Harnstofforganosilanen (III) als Zwischenprodukt und anschließender Umsetzung von III mit Alkoholen (IV) in einem Druckdestillationsreaktor bei 150-250 °C und 7-40 bar zu Carbamatoorganosilanen (V)  
und

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbamatoorganosilanen aus Aminoorganosilanen, Harnstoff und Alkoholen. Sie betrifft insbesondere ein Verfahren zur thermischen, katalysierten Spaltung von Carbamatoorganosilanen zu Isocyanatoorganosilanen.

**[0002]** Verfahren zur Herstellung von Carbamatoorganosilanen und Isocyanatoorganosilanen sind bekannt.

**[0003]** Beispielsweise werden Carbamatoorganosilane durch Reaktion von Aminoorganosilanen mit Phosgen in Anwesenheit tertiärer Amine hergestellt (siehe DE-OS 35 44 601, JP-A-4 223 171).

**[0004]** Neben der Giftigkeit des Phosgens und den daraus resultierenden Sicherheitsvorkehrungen wirken sich nachteilig die Bildung chlorhaltiger Nebenprodukte und der zwangsweise Anfall von Salzen aus. Zudem lassen sich bestimmte Carbamatoorganosilan-Verbindungen aufgrund der Reaktionsbedingungen nicht herstellen.

**[0005]** In weiteren Verfahren werden anstelle von Phosgen Haloformiate, in Anwesenheit von tertiären Aminen bzw. Halosilanen (siehe JP-A-63 250 391, JP-A-01 275 587), oder Kohlendioxid, in Anwesenheit von tertiären Aminen und Halosilanen (siehe CA 1 108 174, DE-OS 27 22 117), oder organische Carbonate, durch starke Basen katalysiert (siehe EP-OS 0 583 581), eingesetzt.

**[0006]** Nachteile dieser Verfahren sind neben teilweise niedrigen Ausbeuten die Bildung halogenhaltiger Nebenprodukte und von Salzen.

Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen sind die Hydrosilylierung von Alkenisocyanaten in Anwesenheit unterschiedlicher Edelmetall-Katalysatoren bei erhöhter Temperatur (siehe EP-OS 0 709 392, JP-A-5 206 525, US 1 371 405).

**[0007]** Nachteilig wirken sich die in einigen Fällen niedrigen Selektivitäten, Nebenproduktbildungen und notwendige höhere Katalysator-Konzentrationen, was neben dem Kostenfaktor zu Verunreinigungs- und Abfallproblemen führt, aus.

**[0008]** Des weiteren sind Verfahren bekannt, nach denen Halogenorganosilane mit Metallcyanaten zu Isocyanatoorganosilanen bzw. in Gegenwart von Alkohole zu Carbamatoorganosilanen reagieren, die thermisch zu Isocyanatoorganosilanen gespalten werden (siehe US 3 821 218, US 3 598 852, US 3 494 951, CA 943 544, DE-OS 35 24 215).

**[0009]** Nachteilig wirken sich hohe Reaktionstemperaturen und der Anfall von Salzen aus. Als Lösungsmittel wird bevorzugt das toxische Dimethylformamid eingesetzt.

**[0010]** Die thermische Spaltung von Carbamatoorganosilanen unter atmosphärischem oder reduziertem Druck in der Gas- oder Flüssigphase stellt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen dar (siehe US 5 393 910, JP-A-63 250 391, US 3 607 901, EP-OS 0 649 850).

**[0011]** Durch notwendigerweise höhere Temperaturen und durch teilweisen Zusatz von Halosilan-Verbindungen werden zwar die Spaltungsleistungen erhöht, gleichzeitig nehmen aber die Nebenproduktbildungen zu.

**[0012]** Kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von aliphatischen und cycloaliphatischen Biscarbamaten aus Harnstoff Diaminen und Alkoholen und die katalytische Spaltung der Biscarbamate in flüssiger Phase zu Diisocyanaten sind bekannt (siehe EP-OS 0 355 443, EP-OS 0 568 782).

**[0013]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes, wirtschaftliches, insbesondere kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Carbamatoorganosilanen und Isocyanatoorganosilanen unter Vermeidung der oben genannten Nachteile zu entwickeln.

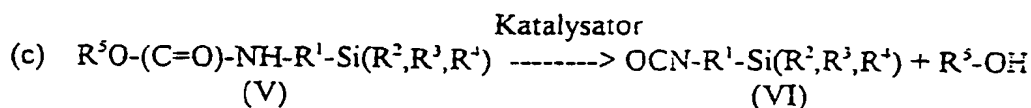
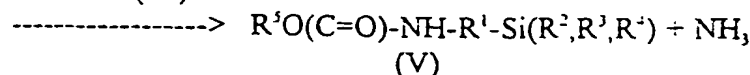
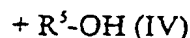
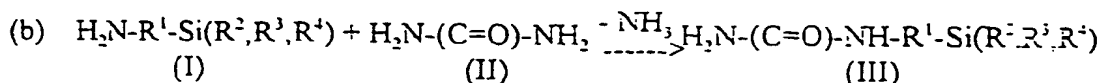
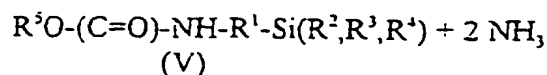
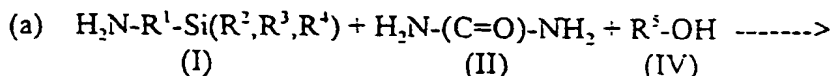
**[0014]** Als Lösung beschreibt diese Erfindung

(a) die einstufige Herstellung von Carbamatoorganosilanen (V),

(b) bevorzugt die zweistufige Herstellung von Carbamatoorganosilanen (V), wobei im ersten Schritt Harnstofforganosilane (III) gebildet werden, aus Aminoorganosilanen (I), Harnstoff (II) und Alkoholen (IV) und

(c) die katalytische Spaltung der Carbamatoorganosilane (V) in flüssiger Phase zu Isocyanatoorganosilanen (VI)

nach folgenden allgemeinen Formeln:



$R^1$  Alkyl-, verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkylalkoxyalkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-Gruppe;  
 $R^2, R^3, R^4$  Alkyl-, verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Alkoxy-substituierte Alkoxy-, Siloxy-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-Gruppe;  
 $R^5$  Alkyl-, Cycloalkyl-Gruppe, oder den Gruppen  $R^2, R^3, R^4$  entsprechend.

**[0015]**  $R^1, R^2, R^3, R^4$  können zusätzlich funktionelle Gruppen, wie Ether, Thioether, Sulfone, Ketone, Ester, Amide, Nitrile, enthalten.

**[0016]** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Carbamatoorganosilanen (V) durch

a) einstufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I), Harnstoff (II) und Alkoholen (IV) in einer Rührkesselskaskade bei 150-250 °C und 7-40 bar  
 oder

b) zweistufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I) und Harnstoff (II) in Alkoholen (IV) als Lösemittel in einem Destillationsreaktor bei 100-130 °C und 0,7-1,5 bar (abs.) zu Harnstofforganosilanen (III) als Zwischenprodukt und anschließender Umsetzung von III mit Alkoholen (IV) in einem Druckdestillationsreaktor bei 150-250 °C und 7-40 bar.

**[0017]** Erfindungsgemäß kann die Herstellung durch einstufige Umsetzung direkt zum Endprodukt V führen. Bevorzugt erfolgt jedoch die erfindungsgemäße Herstellung von V durch eine zweistufige Herstellung, insbesondere kontinuierlich, wobei das Zwischenprodukt III in einem ersten Schritt hergestellt wird. Dieses Zwischenprodukt kann isoliert oder direkt weiter zu V umgesetzt werden.

**[0018]** Gegenstand der Erfindung ist demnach auch ein Verfahren zur Herstellung von Harnstofforganosilanen (III) durch Umsetzung von Aminoorganosilanen (I) und Harnstoff (II) in Alkoholen (IV) als Lösemitteln in einem Destillationsreaktor bei 100-130 °C und 0,7-1,5 bar (abs.).

**[0019]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen (VI) durch

a) einstufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I), Harnstoff (II) und Alkoholen (IV) in einer Rührkesselskaskade bei 150-250 °C und 7-40 bar  
 oder

b) zweistufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I) und Harnstoff (II) in Alkoholen (IV) als Lösemittel in einem

Destillationsreaktor bei 100-130 °C und 0,7-1,5 bar (abs.) zu Harnstofforganosilanen (III) als Zwischenprodukt und anschließender Umsetzung von III mit Alkoholen (IV) in einem Druckdestillationsreaktor bei 150-250 °C und 7-40 bar zu Carbamatoorganosilanen (V) und

c) katalytischer Spaltung von V in flüssiger Phase.

[0020] Als Aminoorganosilane (I) für das erfindungsgemäße Verfahren seien beispielhaft genannt:

gamma-Aminopropyltrimethoxysilan  
gamma-Aminopropyltriethoxysilan  
gamma-Aminopropylmethyldiethoxysilan  
gamma-Aminopropylmethyldimethoxysilan  
gamma-Aminopropylethyldiethoxysilan  
gamma-Aminopropylphenyldiethoxysilan  
gamma-Aminopropylphenyldimethoxysilan  
delta-Aminobutyltrimethoxysilan  
delta-Aminobutyltriethoxysilan  
delta-Aminobutylmethyldiethoxysilan  
delta-Aminobutylmethyldimethoxysilan  
delta-Aminobutylethyldiethoxysilan  
delta-Aminobutylethyldimethoxysilan  
delta-Aminobutylphenyldiethoxysilan  
delta-Aminobutylphenyldimethoxysilan  
beta-Aminoisopropyltrimethoxysilan  
beta-Aminobutyltrimethoxysilan  
beta-Aminobutyltriethoxysilan  
beta-Aminobutylmethyldiethoxysilan  
beta-Aminobutylmethyldimethoxysilan  
beta-Aminobutylethyldiethoxysilan  
beta-Aminobutylethyldimethoxysilan  
beta-Aminobutylphenyldiethoxysilan  
beta-Aminobutylphenyldimethoxysilan  
gamma-Aminopropyltripropoxysilan  
gamma-Aminopropyltributoxysilan  
gamma-Aminopropylphenylmethyl-n-propoxysilan  
gamma-Aminopropylmethyldibutoxysilan  
gamma-Aminopropyl-tris(methoxyethoxyethoxy)silan  
gamma-Aminopropylmethylethoxysilan  
gamma-Aminopropyldiethylmethoxysilan  
gamma-Aminopropyl-tris(trimethylsiloxy)silan  
omega-Aminoundecyltrimethoxysilan  
delta-Aminobutyldimethylmethoxysilan  
delta-Amino(3-methylbutyl)methyldimethoxysilan  
delta-Amino(3-methylbutyl)methyldiethoxysilan  
delta-Amino(3-methylbutyl)trimethoxysilan  
bevorzugt  
gamma-Aminopropyltrimethoxysilan;  
gamma-Aminopropyltriethoxysilan;  
gamma-Aminopropylmethyldimethoxysilan und  
gamma-Aminopropylmethyldiethoxysilan.

[0021] Als Alkohole (IV) sind grundsätzlich alle primären Alkohole geeignet, die einerseits eine ausreichend große Differenz in der Siedetemperatur zum jeweiligen Carbamatoorganosilan aufweisen und andererseits ein Verdampfen des Carbamatoorganosilans und Kondensation der Spaltprodukte unter verfahrenstechnisch günstigen Betriebsdrücken gestatten. Darüberhinaus muß der Alkohol so gewählt werden, daß keine Reaktionen, z. B. Umesterungen mit der Si(R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>)-Gruppierung auftreten.

[0022] Infrage kommen daher besonders Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Isobutanol, Pentanol, Isopentanol, Hexanol, Isohexanol, Cyclohexanol, 2-Ethylhexanol, bevorzugt Methanol, Ethanol.

[0023] Beschrieben wird hier die bevorzugte zweistufige, kontinuierliche Herstellung von Carbamatoorganosilanen.

Es bedeuten: AOS Aminoorganosilan (I)  
 HOS Harnstofforganosilan (III)  
 COS Carbamatoorganosilan (V)  
 IOS Isocyanatoorganosilan (VI)

[0024] Die Umsetzung von AOS mit Harnstoff zum HOS in Gegenwart von Alkohol als Lösungsmittel erfolgt in einem Destillationsreaktor, wobei die Edukte kontinuierlich auf den obersten Boden aufgegeben werden und das freigesetzte Ammoniak durch Alkoholbrüden, die im Sumpf des Destillationsreaktors eingeführt werden, ausgetrieben wird. Das Ammoniak/Alkohol-Gemisch wird, um die Abscheidung von Ammoniumcarbamat zu vermeiden, in einem Kondensator bei Temperaturen von 20 bis 50 °C partiell kondensiert. Aus dem Kondensat wird ammoniakfreier Alkohol durch Destillation in der dem Druckdestillationsreaktor z. B. nachgeschalteten Kolonne zurückgewonnen.

[0025] Das Molverhältnis der Edukte AOS: Harnstoff: Alkohol variiert von 1:1,0-1,2 : 3-10. Der Destillationsreaktor besitzt mindestens 4 Böden. Die Reaktion wird bei Temperaturen von 100 bis 130 °C und Drücken von 0,7 bis 1,4 bar (abs.) durchgeführt. Die erforderliche Verweilzeit im Destillationsreaktor beträgt 4 bis 10 h, vorzugsweise 6 bis 8 h. Die zum Austreiben des Ammoniaks im Sumpf eingebrachte Alkoholmenge beträgt 0,05 bis 3 kg/kg, vorzugsweise 0,1 bis 1 kg/kg HOS, wobei die so eingebrachte Alkoholmenge zusammen mit dem gebildeten Ammoniak am Kopf abgezogen, nach partieller Kondensation in einer Alkoholorückgewinnungskolonne von restlichen Ammoniak befreit und in den Sumpf zurückgeführt wird.

[0026] Um möglichst vollständige Umsetzung des Harnstoffs zum HOS zu erreichen, ohne daß es bereits zur Bildung von (N-unsubstituiertem) O-Organocarbamatosilan kommt, ist die Reaktionstemperatur auf maximal 130 °C begrenzt. Die aus der gewünschten Reaktionstemperatur, der Art und dem Verhältnis der Edukte sich ergebende Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt die Verweilzeit und damit die Dimensionierung des Destillationsreaktors.

[0027] Der Vorteil des Destillationsreaktors gegenüber einer Rührkesselkaskade (einstufig) besteht darin, daß das Reaktionsgemisch in einer Destillationskolonne im Gegenstrom zu den im Sumpf eingebrachten Alkoholbrüden geführt wird, wobei jeder Boden praktisch einer Kaskadenstufe entspricht. Durch die eingebrachten Alkoholbrüden erfolgt eine derart intensive Durchmischung der Flüssigkeit auf den einzelnen Böden daß entsprechende Rührreinrichtungen nicht mehr erforderlich sind. Daraus resultiert eine energetisch, betriebstechnisch und investitionsmäßig günstige Einrichtung. Der Energieaufwand ist erheblich geringer als bei der Rührkesselkaskade, da nur einmal die Alkoholbrüden erzeugt und kondensiert werden müssen. Entsprechend gering ist der apparative sowie meß- und regeltechnische Aufwand.

[0028] Der im Sumpf des Destillationsreaktors anfallende, in Alkohol gelöste Roh-HOS wird kontinuierlich zusammen mit Kreislaufrückführung auf den obersten Boden des Druckdestillationsreaktors gefahren. Die Speisung kann außerhalb mit einem Wärmetauscher oder auch durch einen Einsteck-Erhitzer o. ä. in der Kolonne auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebracht werden.

[0029] Hier erfolgt die Umsetzung des HOS mit dem Alkohol zum COS bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, wobei Ammoniak freigesetzt wird, das aus kinetischen Gründen aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden muß. Dies geschieht durch Alkoholbrüden, die im Sumpf des Druckdestillationsreaktors eingeführt werden.

[0030] Die Alkoholbrüden werden zweckmäßigerweise in einem am Sumpf der Kolonne angebrachten Verdampfer erzeugt.

[0031] Die Vorteile des Druckdestillationsreaktors gegenüber einer Rührkesselkaskade sind die gleichen wie beim Destillationsreaktor. Die für vollständigen Umsatz erforderlichen Stufen können bei Verwendung einer Rührkesselkaskade aus Kostengründen nicht realisiert werden, so daß dafür nicht vollständiger Umsatz und damit entsprechender Ausbeuteverlust in Kauf genommen werden muß (s. auch Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage 1973, Bd. 3, S. 342-349).

[0032] Die Reaktionsgeschwindigkeit der COS-Bildung wird bestimmt durch die Parameter Temperatur, Druck, Verhältnis von HOS zu Alkohol, eingebrachte Alkoholbrüden im Sumpf und Anzahl der Stufen des Druckdestillationsreaktors. Für das erfindungsgemäße Verfahren haben sich Drücke von 7 bis 40 bar, Temperaturen im Sumpf des Druckdestillationsreaktors von 150 bis 250 °C und am Kopf des Druckdestillationsreaktors von 130 bis 210 °C, ein molares Verhältnis von Harnstoff zu Alkohol von 1 : 2 bis 12, eingebrachte Alkoholbrüden im Sumpf in einer Menge von 0,5 bis 3 kg/kg, vorzugsweise 1 bis 4 kg/kg gebildetem COS als zweckmäßig erwiesen. Die zum vollständigen Umsatz erforderliche mittlere Verweilzeit im Druckdestillationsreaktor beträgt 5 bis 20 h, vorzugsweise 8 bis 14 h.

[0033] Aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung des COS mit Alkohol ist eine hohe Temperatur wünschenswert, jedoch wegen der Bildung von Nebenprodukten auf maximal 250 °C begrenzt. Der Kolonnen- druck stellt sich entsprechend ein und hängt dann nur noch vom verwendeten Alkohol und vom gewählten Gewichtsverhältnis COS zu Alkohol im Sumpf ab. Dieses beträgt vorzugsweise 0,3 bis 1,7.

[0034] Das am Kopf abgezogene dampfförmige Gemisch aus Alkohol und Ammoniak wird, ohne es zu kondensie-

ren, vorzugsweise unter dem Druck des Druckdestillationsreaktors in den mittleren Bereich einer Destillationskolonne geführt, in der durch Rektifikation im Sumpf bei mindestens 170 °C, je nach gewähltem Alkohol und Betriebsdruck, ammoniakfreier Alkohol gewonnen wird, der in den Sumpf des Destillations- und des Druckdestillationsreaktors zurückgeführt wird. Am Kopf wird das Ammoniak flüssig abgezogen. Um die Belegung des Rückflußkondensators durch gegebenenfalls vorhandenes Ammoniumcarbamat zu verhindern, läßt man zur Temperaturerhöhung am Kopf auf mindestens 60 °C einen entsprechenden Anteil an Alkohol zu. Die so mit dem Ammoniak aus dem Kreislauf ausgetragene Alkoholmenge muß durch Frischalkohol ersetzt werden.

**[0035]** Das im Sumpf des Druckdestillationsreaktors anfallende COS/Alkohol-Gemisch wird in an sich bekannter Weise destillativ gereinigt, wobei der abgetrennte Alkohol zweckmäßigerweise auf den obersten Boden des Destillationsreaktors zurückgeführt wird.

**[0036]** Dem gereinigten COS wird vor Einsatz in die Spaltung der Katalysator als ca. 5 Gew.-%ige Lösung oder Suspension in dem Alkohol, der auch zur Herstellung des Biscarbamats verwendet wird oder in COS in einer Menge von 5 bis 400 ppm, vorzugsweise 20 bis 100 ppm, zugesetzt. Als Katalysatoren eignen sich Halogenide oder Oxide von Metallen der Gruppen, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB und VIIIB des Periodensystems. Vorzugsweise werden Chloride von Zink oder Zinn sowie Oxide von Zink, Mangan, Eisen oder Cobalt verwendet.

**[0037]** Die Spaltung des COS wird bevorzugt in einer kombinierten Spalt- und Rektifizierkolonne durchgeführt, in der im Unterteil gespalten wird und im Oberteil die Spaltprodukte rektifiziert werden (Reaktivdestillation). Das gebildete IOS wird als Roh-IOs im Seitenabzug gewonnen, während der reine Alkohol am Kopf abgezogen wird. Um bei der Spaltung gebildete Nebenprodukte zu entfernen, wird kontinuierlich aus dem Sumpf Reaktionsgemisch in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Einsatz ausgeschleust. Die Spaltung wird bei einem Sumpfdruck von 5 bis 100 mbar, vorzugsweise 40 bis 80 mbar und einer Sumpftemperatur von 150 bis 260 °C, vorzugsweise 170 bis 220 °C durchgeführt. Die Einspeisung des zu spaltenden COS kann alternativ in die Wälzung zum Fallfilmverdampfer oder in das untere Drittel der Kolonne, vorzugsweise oberhalb der Einrichtung zur Energierückgewinnung erfolgen.

**[0038]** Die kombinierte Spalt- und Rektifizierkolonne ist für die Energiezufuhr im Sumpf mit einem Fallfilmverdampfer, im unteren Drittel mit einer Einrichtung zur Energierückgewinnung, im oberen Drittel mit einer Einrichtung zum Abzug von Roh-IOs und am Kopf mit einem Kondensator, Kondensatsammelgefäß und Pumpe für den Rückfluß und den Abzug von reinem Alkohol ausgestattet.

**[0039]** Um eine zu hohe thermische Belastung des COS zu vermeiden, wird der Fallfilmverdampfer für die Energiezufuhr im Sumpf der Kolonne so betrieben, daß bei einmaligem Durchgang maximal 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% der Aufgabe verdampfen und daß Flüssigkeit und Brüden im Gleichstrom geführt werden.

**[0040]** Aufgrund der Reaktivität der Isocyanatgruppen und der Silangruppen sollte deren mittlere Verweilzeit in der Spaltzone möglichst gering sein, was durch Minimierung des Flüssigkeitsvolumens durch entsprechende konstruktive Maßnahmen und durch Verwendung von geordneten Packungen mit geringem "hold up" sowie durch möglichst unverzügliche destillative Entfernung des gebildeten IOS aus der Spaltzone erreicht wird. Letzteres wird durch entsprechenden Energieeintrag im Sumpf der kombinierten Spalt- und Rektifizierkolonne realisiert. Dadurch stellt sich ein Konzentrationsprofil in der Kolonne ein, wo im Sumpf im wesentlichen COS weniger als 3 Gew.-% IOS und nicht nachweisbare Mengen an Alkohol vorhanden sind, während die Flüssigkeit im unteren Teil der Kolonne nur noch geringe Mengen an COS enthält.

**[0041]** Der dazu erforderliche Rücklauf wird zweckmäßigerweise durch eine Kondensationsstufe oberhalb der Spaltzone und unterhalb des IOS-Seitenabzugs erzeugt. Diese Betriebsweise ist besonders wirtschaftlich, da die hier abzuführende Energie auf relativ hohem Temperaturniveau anfällt und anschließend nochmals genutzt werden kann, z. B. zur Aufwärmung der Einsatzprodukte, die in den Destillationsreaktor zur IOS-Herstellung geführt werden. Außerdem wird dadurch die Brüdenmenge entsprechend verringert, so daß oberhalb dieses Partialkondensators der Durchmesser der Kolonne entsprechend reduziert werden kann.

**[0042]** Trotz der möglichst unverzüglichen destillativen Entfernung des gebildeten IOS aus der Spaltzone läßt sich die Bildung von höhermolekularen Verbindungen nicht restlos verhindern, so daß kontinuierlich ein dementsprechender Anteil aus dem Sumpf der kombinierten Spalt- und Rektifizierkolonne ausgeschleust werden muß. Diese Produkte werden zur Umsetzung mit dem Alkohol vom Kopf der kombinierten Spalt- und Rektifizierkolonne in einen nachgeschalteten Reaktor geführt.

**[0043]** Die Reinigung des aus der kombinierten Spalt- und Rektifizierkolonne abgezogenen Roh-IOs erfolgt in an sich bekannter Weise durch Vakuumdestillation. Vorlauf und Destillationsrückstand werden zweckmäßigerweise in die kombinierte Spalt- und Rektifizierkolonne zurückgeführt. Die Ausschleusung aus dem Sumpf der kombinierten Spalt- und Rektifizierkolonne sowie der dort am Kopf abgezogene Alkohol werden kontinuierlich gemischt und nach Erwärmung auf 80 bis 140 °C in einem Rohrreaktor unter einem Druck von 2 bar und einer Verweilzeit von 1 bis 4 h, vorzugsweise 2 h umgesetzt, um die Isocyanatgruppen in Carbamatgruppen zu überführen. Das Reaktionsprodukt wird kontinuierlich in den Druckdestillationsreaktor auf den obersten Boden zurückgeführt.

**[0044]** Die Produkte dieser Erfindung, Carbamatoorganosilane, Harnstofforganosilane und Isocyanatoorgano-

silane, finden aufgrund der unterschiedlich reagierenden Funktionalitäten, der Carbamat- bzw. Isocyanat-Gruppen und der Silan-Gruppen, zahlreiche Einsatzmöglichkeiten, beispielsweise

- zur Oberflächenmodifizierung von anorganischen und organischen Materialien,
- als Haftvermittler zwischen anorganischen Materialien und organischen Polymeren,
- als Vernetzungsagenzien zur Feuchtigkeitsvernetzung von Polymeren,
- für PU-Dichtungsmassen,
- im Lack- und Klebstoffbereich,
- zur Herstellung biologisch wirksamer Produkte, wie Insektizide, Herbizide.

#### Beispiel 1: Herstellung von Ethyl-N-triethoxysilylpropylcarbamate

[0045] In einem 10 l-Destillationsautoklav werden 3-Aminopropyltriethoxysilan (3321 g, 15 Mol) mit Harnstoff (928 g, 15,45 Mol) und Ethanol (3458 g, 75 Mol) bei 230 °C und einem Druck zwischen 35 und 23 bar zur Reaktion gebracht.

Das entstehende Ammoniak wird kontinuierlich mit den Ethanol-Brüden ausgestrippt.

[0046] Nach 9 Stunden Reaktionszeit haben > 99 % des Aminoorganosilans umgesetzt. Als Hauptprodukt entsteht nach GC-Analyse mit > 90 % das Ethyl-N-triethoxysilylpropylcarbamate (angegeben ohne Ethanol-Anteil). Als Hauptnebenprodukte bilden sich Carbamidsäureethylester, N, N'-Di(3-triethoxysilylpropyl)harnstoff und 1,1,3,3-Tetraethoxy-1,3-di(N-propylcarbaminsäureethylester)disiloxan.

[0047] Durch anschließende mehrstufige Dünnschicht- und Kurzweg-Destillationen im Vakuum werden nicht umgesetztes Ethanol, Leichtsieder sowie höhermolekulare Verbindungen abgetrennt.

[0048] Das danach erhaltene farblose Ethyl-N-triethoxysilylpropylcarbamate hat eine Reinheit von > 99 % (GC, SFC).

#### Beispiel 2: Herstellung von 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan

[0049] In einer kombinierten Spaltungs- und Rektifikationsapparatur wird Ethyl-N-triethoxysilylpropylcarbamate, in Anwesenheit von 30 ppm Zinn-II-chlorid, bei einer Sumpftemperatur von ca. 210 °C und einem -druck von 75 mbar kontinuierlich gespalten.

[0050] Ein Teil des Sumpfes aus der Spaltungsapparatur wird kontinuierlich ausgeschleust.

[0051] Das freigesetzte Ethanol wird am Kopf der Rektifikationskolonne abgezogen und als Mischung mit dem ausgeschleusten Sumpf der Spaltung in die Carbamatherstellung zurückgeführt.

[0052] Das 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan wird über den Seitenabzug in einer direkt anschließenden Vakuumrektifikation bei einer Sumpftemperatur von 120 °C und einem -druck von 15 mbar auf eine Reinheit > 99 % (GC) aufkonzentriert.

[0053] Ein Teil des Sumpfes dieser Rektifikationseinheit, der nicht umgesetztes Urethan enthält, wird kontinuierlich in die Spaltung zurückgeführt.

#### Patentansprüche

##### 1. Verfahren zur Herstellung von Carbamatoorganosilanen (V) durch

- a) einstufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I), Harnstoff (II) und Alkoholen (IV) in einer Rührkesselkaskade bei 150-250 °C und 7-40 bar
- oder

- b) zweistufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I) und Harnstoff (II) in Alkoholen (IV) als Lösemittel in einem Destillationsreaktor bei 100-130 °C und 0,7-1,5 bar (abs.) zu Harnstofforganosilanen (III) als Zwischenprodukt und anschließender Umsetzung von III mit Alkoholen (IV) in einem Druckdestillationsreaktor bei 150-250 °C und 7-40 bar.

##### 2. Verfahren zur Herstellung von Harnstofforganosilanen (III) durch Umsetzung von Aminoorganosilanen (I) und Harnstoff (II) in Alkoholen (IV) als Lösemitteln in einem Destillationsreaktor bei 100-130 °C und 0,7-1,5 bar (abs.).

##### 3. Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen (VI) durch

- a) einstufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I), Harnstoff (II) und Alkoholen (IV) in einer Rührkesselkaskade bei 150-250 °C und 7-40 bar

oder

b) zweistufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I) und Harnstoff (III) in Alkoholen (IV) als Lösemittel in einem Destillationsreaktor bei 100-130 °C und 0,7-1,5 bar (abs.) zu Harnstofforganosilanen (III) als Zwischenprodukt und anschließender Umsetzung von III mit Alkoholen (IV) in einem Druckdestillationsreaktor bei 150-250 °C und 7-40 bar zu Carbamatoorganosilanen (V) und

c) katalytischer Spaltung von V in flüssiger Phase.

4. Verfahren nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß die katalytische Spaltung von V in einer kombinierten Spalt- und Rektifizierkolonne durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß ein Teil des Sumpfes aus der Spalt- und Rektifizierkolonne zusammen mit dem Alkohol vom Kopf der Kolonne in die Reaktionsstufe a) zurückgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird.





Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 010 704 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:  
27.03.2002 Patentblatt 2002/13

(51) Int Cl.7: **C07F 7/18**

(43) Veröffentlichungstag A2:  
21.06.2000 Patentblatt 2000/25

(21) Anmeldenummer: **99120767.1**

(22) Anmeldetag: **20.10.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder: **Degussa AG**  
**40474 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder: **Pinske, Klaus, Dr.**  
**45721 Haltern (DE)**

(30) Priorität: **14.12.1998 DE 19857532**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Carbamatoorganosilanen und Isocyanatoorganosilanen**

(57) Verfahren zur Herstellung von Carbamatoorganosilanen (V) durch

natoorganosilanen (VI) durch

a) einstufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I), Harnstoff (II) und Alkoholen (IV) in einer Rührkesselkaskade bei 150-250 °C und 7-40 bar  
oder

b) zweistufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I) und Harnstoff (II) in Alkoholen (IV) als Lösemittel in einem Destillationsreaktor bei 100-130 °C und 0,7-1,5 bar (abs.) zu Harnstofforganosilanen (III) als Zwischenprodukt und anschließender Umsetzung von III mit Alkoholen (IV) in einem Druckdestillationsreaktor bei 150-250 °C und 7-40 bar

sowie

Verfahren zur Herstellung von Harnstofforganosilanen (III) durch Umsetzung von Aminoorganosilanen (I) und Harnstoff (II) in Alkoholen (IV) als Lösemitteln in einem Destillationsreaktor bei 100-130 °C und 0,7-4 bar  
oder

kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Isocya-

a) einstufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I), Harnstoff (II) und Alkoholen (IV) in einer Rührkesselkaskade bei 150-250 °C und 7-40 bar  
oder

b) zweistufige Umsetzung von Aminoorganosilanen (I) und Harnstoff (II) in Alkoholen (IV) als Lösemittel in einem Destillationsreaktor bei 100-130 °C und 0,7-1,5 bar (abs.) zu Harnstofforganosilanen (III) als Zwischenprodukt und anschließender Umsetzung von III mit Alkoholen (IV) in einem Druckdestillationsreaktor bei 150-250 °C und 7-40 bar zu Carbamatoorganosilanen (V)  
und

c) katalytischer Spaltung von V in flüssiger Phase.

EP 1 010 704 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 12 0767

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 276 860 A (TORAY SILICONE CO) 3. August 1988 (1988-08-03) * Seite 3; Beispiel 1 *	2	C07F7/18
A,D	EP 0 583 581 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 23. Februar 1994 (1994-02-23) * Seite 3, Zeile 5 *	1	
A,D	US 3 607 901 A (SCHENECTADY ABE BERGER) 21. September 1971 (1971-09-21) * Spalte 4 - Spalte 5 *	3	
A	EP 0 649 850 A (OSI SPECIALTIES INC) 26. April 1995 (1995-04-26) * Seite 5, Zeile 20 - Zeile 44 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C07F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Forschungsort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>29. Januar 2002</b>	Prüfer <b>Bader, K</b>
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.02 (P24003)



Europäisches  
Patentamt

Nummer der Anmeldung

EP 99 12 0767

### GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei Ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- ☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

### MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

- ☒ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
- ☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:



Europäisches  
Patentamt

**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT  
DER ERFINDUNG  
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung  
EP 99 12 0767

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Anspruch : 1; 6 (teilweise)

Verfahren zur Herstellung von Carbamatoorganosilanen.

2. Anspruch : 2; 6 (teilweise)

Verfahren zur Herstellung von Harnstofforganosilanen.

3. Ansprüche: 3-5; 6 (teilweise)

Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 0767

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-01-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0276860 A	03-08-1988	JP 63188688 A	04-08-1988
		EP 0276860 A2	03-08-1988
EP 0583581 A	23-02-1994	US 5218133 A	08-06-1993
		DE 69311023 D1	03-07-1997
		DE 69311023 T2	04-09-1997
		EP 0583581 A1	23-02-1994
		JP 2963309 B2	18-10-1999
		JP 6228166 A	16-08-1994
		JP 2916442 B2	05-07-1999
		JP 10067788 A	10-03-1998
US 3607901 A	21-09-1971	DE 1795251 A1	30-12-1971
		FR 1579903 A	29-08-1969
		GB 1202498 A	19-08-1970
		US 3821218 A	28-06-1974
		US 3494951 A	10-02-1970
		US 3517001 A	23-06-1970
		US 3598852 A	10-08-1971
EP 0649850 A	26-04-1995	US 5393910 A	28-02-1995
		DE 69416236 D1	11-03-1999
		DE 69416236 T2	02-06-1999
		EP 0649850 A1	26-04-1995
		JP 2855113 B2	10-02-1999
		JP 10036378 A	10-02-1998
		JP 2686420 B2	08-12-1997
		JP 7258273 A	09-10-1995

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**